UEBER EINIGE DERIVATE

des

α-NAPHTOCHINON'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

HUGO VON DER LIPPE

AUS DANZIG.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seinen theuren Eltern

aus

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0179

Die Chinone bilden eine eigenthümliche, bisher nur bei den aromatischen Substanzen beobachtete Körperklasse:

Nach unsern heutigen Kenntnissen sind die Chinone zu definieren als gewisse Oxydationsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dadurch aus den letzteren entstehen, dass an Stelle zweier Wasserstoffatome zwei Sauerstoffatome eintreten, z. B.:

C_6H_6	$C_6H_4O_2$
Benzol	Chinon.

Geschichtliches. Diese Verbindung wurde zuerst 1838 von Woskresensky[1]) durch Destillation der in den Chinarinden sich findenden Chinasäure ($C_6H_7(OH)_4COOH = C_7H_{12}O_6$) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

$$C_7H_{12}O_6 + 2O = C_6H_4O_2 + 4H_2O + CO_2$$
Chinasäure. Chinon.

Nach dieser Bildungsweise erhielt der Körper $C_6H_4O_2$ den Namen Chinon, und dieser Name ist dann später als Gattungsname für alle, dem Chinon (aus der Chinasäure) analog zusammengesetzten Verbindungen in Anwendung gekommen, welche Substanzen Wöhler[2]) als der „Chinonreihe" zugehörig betrachtete. Später erfolgte die Entdeckung des Thymochinon's und einer Reihe von chlorhaltigen Chinonen, die v. Gorup-Besanez aus Buchenholztheer darstellte. Als Klassenname wurde die Bezeichnung Chinon von Graebe bei seinen Untersuchungen über die Chinongruppe und über Naphtalin und von Graebe und Liebermann in ihrer Arbeit über Anthracen gebraucht: Die dem Benzolchinon analogen Naphtalinderivate wurden als Naphtochinone, die aus Anthracen erhaltenen Verbindungen als Anthrachinone bezeichnet. Später gesellten sich diesen noch Chrysochinon aus Chrysen, Pyrenchinon aus Pyren, Phenanthrenchinon aus Phenanthren und andere bei.

---

[1]) Ann. Chem. 1838, Band 27, pag. 268.

[2]) Ann. Chem. 1843, Band 45, pag. 354; Annal. Chem. 1844, Band 51, pag. 145.

Ueber die Art der Bindung dieser zwei Sauerstoffatome ist vielfach diskutiert worden. Zuerst wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die Sauerstoffatome in folgender Bindung sich befinden: $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ d. h. dass sie ihre Wertigkeit zur Hälfte gegenseitig ausgeglichen haben; dann, dass sich dieselben teils in der Diketonstellung $C = O$, $C = O$, teils in folgender Stellung $\left.\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right]$ befinden; Die letztere Ansicht ist heute wohl die allgemein angenommene, und daher ist das, was wir heute Chinone nennen, nicht eine einzige Gruppe. Schon Kolbe,[1]) Gerhard,[2]) Kekulé[3]) stellten eine Formel $C_6H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ \end{matrix} \right.$ für das Chinon auf.

Graebe[4]) war der erste, der durch seine geistreichen Untersuchungen über Chinone und Naphtochinone den Grundstein zu der heutigen Auffassung legte. Durch weitere Forschungen von Petersen,[5]) Salkowsky,[6]) Körner[7]) und vielen anderen Chemikern unterscheidet man jetzt wirkliche oder wahre Chinone von den sogenannten Chinonen.

Es steht fest, dass die wahren Chinone die beiden Sauerstoffatome am Benzolkern haftend enthalten, und dass die relative Stellung dieser Sauerstoffatome zu einander die Parastellung ist.

---

[1]) Lehrbuch Band I, pag. 475.
[2]) Traité, Band III, pag. 131.
[3]) Ann. Chem. 137, pag. 130.
[4]) Ann. Chem. 146, pag. 1.
[5]) Berl. Berichte 1873, 6, pag. 376.
[6]) Berl. Berichte 1874, 7, pag. 1008.
[7]) Gazetta chimica 1874, pag. 320.

Die ersten Mitteilungen für diese Auffassung sind von Zinke,[1]) Fittig,[2]) Liebermann[3]) ausgegangen.

Den direkten Beweis für die Parastellung der beiden Sauerstoffatome im gewöhnlichen Chinon lieferte G. Schultz,[4]) indem er nachwies, dass das Benzidin, welches bei der Oxydation in Benzochinon übergeht, eine Diparaverbindung ist. Dieser Beweis wurde in folgender Art geführt. Das bei 198° C. schmelzende Nitroamidodiphenyl ($C_6H_4\overset{(4)}{N}O_2 . C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2$), welches bei der Reduktion in Benzidin übergeht ($C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2 . C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2$ = Di-para-amidodiphenyl), liefert bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein Bromnitrodiphenyl ($C_6H_4\overset{(4)}{N}O_2$, $C_6H_4\overset{(4)}{B}r$), aus dem durch Oxydation mit Chromsäure Para-Brombenzoësäure und Para-Nitrobenzoësäure erzeugt werden können. Daher nehmen in diesem Bromnitrodiphenyl sowohl das Bromatom, als auch die Nitrogruppe die Parastellung gegenüber der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste ein.

Hieraus folgt, dass sowohl das bei 198° C. schmelzende Nitroamidodiphenyl ($C_6H_4NO_2C_6H_4NH_2$), als auch das Benzidin (Diamidodiphenyl) ($C_6H_4NH_2 — C_6H_4NH_2$) der Diparareihe des Diphenyl's ($C_6H_5 — C_6H_5$) angehören.

Die neuesten Untersuchungen von Claus, O. Zimmerman, Oehler, Dehne, Spruck, Graeff u. s. w., die im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben bewiesen, dass die Körper, welche allgemein als Chinone bezeichnet werden, in drei besondere Gruppen zerfallen und sich durch besondere Eigenschaften auszeichnen.

Nach Liebermann und Jacobson lassen sich die bekannten Chinone jetzt in folgender Art gruppieren.

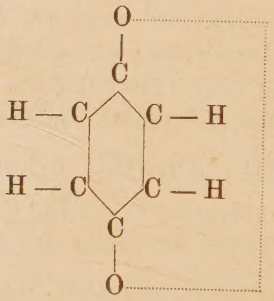
---

[1]) Berl. Berichte 1873. 6, pag. 137.
[2]) Berl. Berichte 1873. 6, pag 167.
[3]) Beiträge zur Kenntnis der Chinone, Ann. Chem. 180, pag. 23.
[4]) Berl. Berichte 1874. 7, pag. 54.
Ann. Chem. 1874, 174, pag. 227.

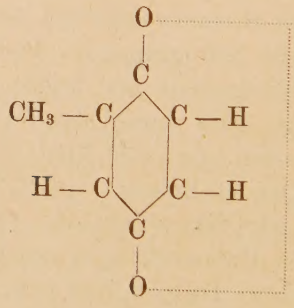
Parachinone.

Wirkliche oder wahre Chinone.

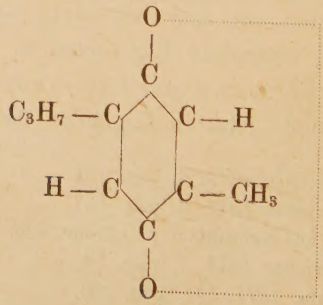
1) Benzolchinon oder Chinon: $C_6H_4O_2$



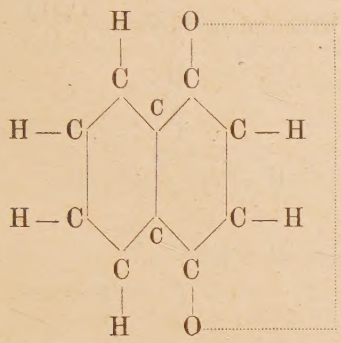
2) Toluchinon: $C_6H_3(CH_3)O_2$



3) Thymochinon: $C_6H_2(CH_3C_3H_7)O_2$



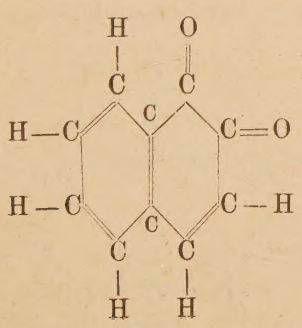
4) *α*-Naphtochinon: $C_{10}H_6O_2$



Orthodiketone.

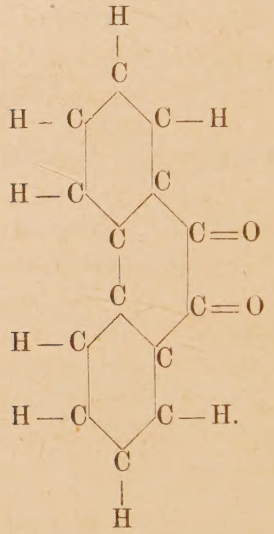
Scheinbare Chinone.

1) *β*-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$



2) Phenanthrenchinon:

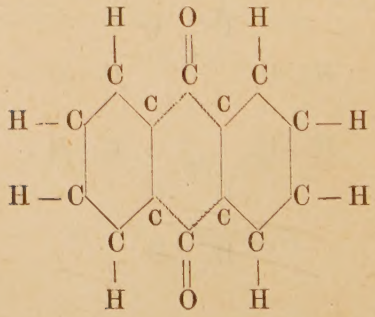
Orthodiphenyldiketon $\begin{matrix} C_6H_4C-O \\ | \\ C_6H_4C-O \end{matrix}$



Paradiketone.

Sogenannte Chinone.

Antrachinon = Paradiphenyldiketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CO \quad CO$



Das α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ wurde zuerst von Groves [1]) durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten: Es entsteht nach C. Liebermann und Dittler [2]) auch bei der Behandlung einer kochenden Lösung von salzsaurem α-Naphtylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2$ mit ein- bis zwei-procentiger Chromsäurelösung, wobei das α-Naphtochinon mit den Wasserdämpfen übergeht. Von Liebermann und Jacobson [3]) wurde es durch Oxydation des aus α-Naphtolorange (α-Naphtolazo-benzol-para-sulfosaures Natrium $C_{10}H_6OHN = N - C_6H_4 . SO_3H$) dargestellten Amidonaphtol's mit Chromsäure erhalten.

Reverdin und Nölting [4]) gewannen es durch Oxydation des α-Naphtylamin. O. Miller [5]) aus α-Naphtol. Claus und Oehler [6]) aus Chlor-α-naphtol und Dichlornaphtalin. Die gechlorten α-Naphtochinonderivate wurden zuerst von Laurent, später von Graebe erhalten.

Graebe glaubt durch die Combination der beiden folgenden Thatsachen einen sicheren Beweis für die symetrische Struktur des Naphtalinkernes gefunden zu haben.

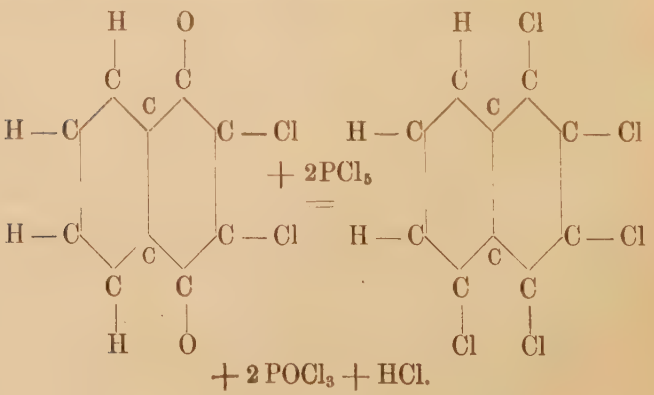
Erstens. Das Dichlor-α-naphtochinon geht bei der Oxydation in Phtalsäure über, woraus nicht nur folgt, dass die beiden Chlor- und Sauerstoffatome an ein und derselben Seite des Kernes liegen, sondern auch, dass dem nicht oxydierten Teile dieser Substanz ein Benzolkern zu Grunde liegt.

[1]) Ann. Chem. 1873. 167 pag. 357.
[2]) Ann. Chem. 1876. 183 pag. 242.
[3]) Berl. Berichte 1881. 14 pag. 1795.
[4]) Berl. Berichte 1879. 12 pag. 2305.
[5]) Berl. Berichte 1881. 14 pag. 1602.
[6]) Berl. Berichte 1882. 15 pag. 314.

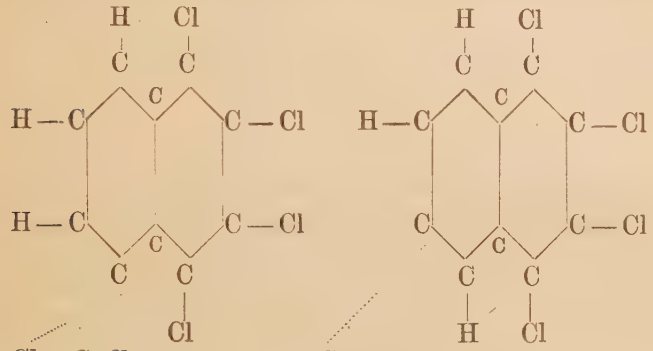
Zweitens. Man erhält, indem man Dichlor-*α*-naphtochinon in Pentachlornaphtalin verwandelt durch Oxydation des letzteren Tetrachlorphtalsäure. Daraus folgt nun aber, dass auch der zweite, bei der ersten Reaction oxydierte Teil des Naphtalin's ein Benzolkern ist. Hiermit schliesst Graebe zugleich seinen Beweis, dass das Naphtalin einen doppelten Benzolkern enthält.

Es lässt sich nun aber dagegen der Einspruch erheben, dass, wenn auch aus dem Naphtalin Produkte entstehen, die wirklich Benzolkerne enthalten, damit doch noch nicht bewiesen ist, dass die beiden Benzolkerne von vorne herein schon fertig gebildet im Naphtalin vorhanden sein müssen, man kann ebenso gut behaupten, dass sich dieselben erst während des Verlaufs der Oxydation bilden.

Bei dem Entstehen des Pentachlornaphtalin's aus Dichlor-*α*-naphtochinon und Phosphorpentachlorid werden die beiden Chinonsauerstoffatome eliminiert und dafür zwei Chloratome eingeführt; dadurch werden aber von den vier, bei der Entstehung von zweimal Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) freiwerdenden, Chloratomen nur zwei verbraucht; die übrigen zwei Chloratome treten substituirend in Reaction, und monochlorieren unter Abscheidung von einem Molekül Salzsäure nach folgender Gleichung:

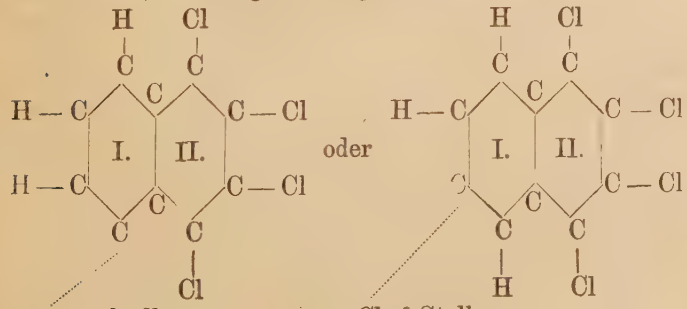


Für dieses Pentachlornaphtalin sind a priori zwei Strukturformeln möglich, indem das durch Substitution für Wasserstoff eingeführte Chloratom entweder in α- oder β-Stellung getreten sein kann, wie aus folgendem Schema, wie ich glaube, ersichtlich sein wird:

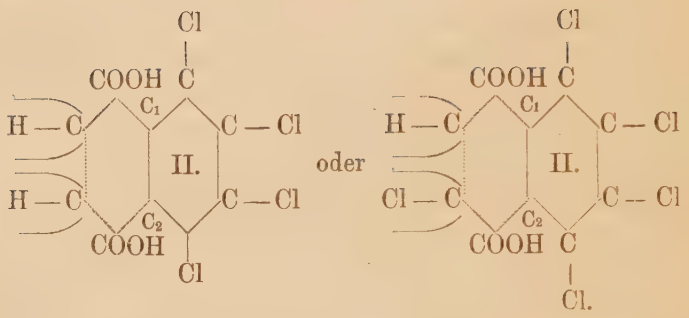


Cl α-Stellung. Cl β-Stellung.

Mit dem Resultate der Oxydation des Pentachornaphtalin's zu Tetrachlorphtalsäure will Graebe beweisen, dass nicht dieselben Kohlenstoffatome angegriffen sind, welche bei der Oxydation des Dichlor-α-naphtochinon zu Phtalsäure oxydiert werden, weil sonst eine Monochlorphtalsäure hätte entstehen müssen. Es treten aus dem Kern I zwei Kohlenstoffatome als Kohlensäure aus und zwei werden in die Carboxylgruppe übergeführt, während der Kern II den Benzolkern der Tetrachlorphtalsäure bildet, wie folgende Figuren erläutern sollen.



Cl α-Stellung. Cl β-Stellung.



Im Allgemeinen war aber die Entstehung einer Tetrachlorphtalsäure nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen, vielmehr war a priori auch eine Monochlorphtalsäure zu erwarten, und es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass es gelingt, durch anders geleitete Oxydationsversuche auch dieses Produkt zu erhalten.

Gegen die Beweiskraft der Graebe'schen Oxydationsversuche des Pentachlornaphtalin's kann man immerhin noch einwenden, dass sich zuerst Zwischenprodukte bei der Oxydation bilden könnten; In einem besonderen Teil meiner Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, dieses genau zu ermitteln.

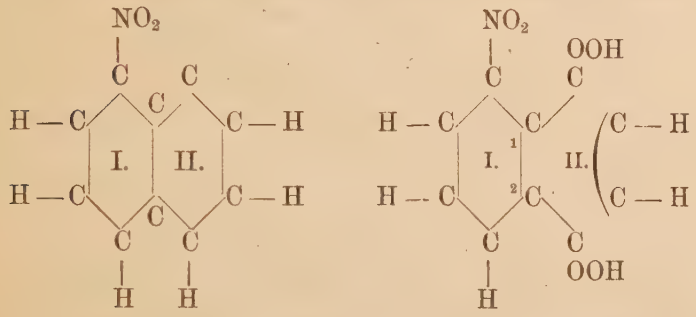
F. Reverdin und E. Noelting[1]) stellten dem Graebe'schen Beweise noch einen anderen zur Seite. Sie gingen erstens vom α-Mononitronaphtalin ($C_6H_3(NO_2)C_4H_4$) aus und oxydierten dasselbe mit Chromsäure, sie erhielten Nitrophtalsäure ($C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}1\,COOH\\2\,COOH\end{matrix}\right\}$ vom Schmelzpunkt 212° C., die man auch beim direkten Nitrieren von Phtalsäure erhält (Beilstein und Kurbatow;[2]) wodurch sie bewiesen, dass derjenige Teil des Naphtalinkernes, woran die Nitrogruppe liegt, ein Benzolkern ist, oder

[1]) Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf 1880, pag. 5, Abschnitt V.

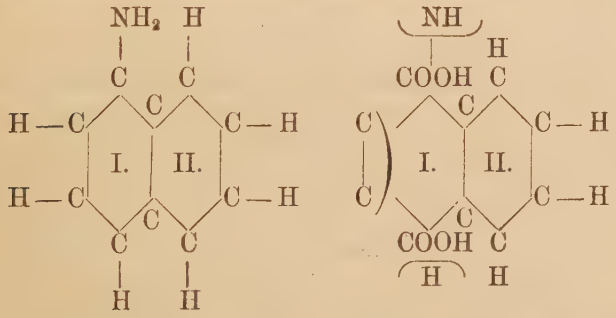
[2]) Berl. Berichte 1879. XII, pag. 688.

doch bei der Aboxydation des anderen Teils in einen solchen mit Leichtigkeit überzugehen vermag.

Zur Erläuterung mögen nachstehende Figuren dienen.



Zweitens führten dieselben Forscher das α-Mononitronaphtalin durch Reduktion in α-Amidonaphtalin (Naphtylamin) ($C_6H_3(NH_2)C_4H_4$) über und erhielten durch Oxydation mit Permanganat gewöhnliche Phtalsäure: Es ist hiermit der Beweis geliefert, dass sich der zweite Kern, wie der erste verhält; also von vorneherein schon ein Benzolkern ist oder doch in einen solchen übergeht. Aus der Zeichnung ergiebt sich Alles von selbst:



Nach dem Vorgange von Faraday, Merz, Wichelhaus und besonders von Liebermann und Dittler[1]) bezeichnet man wohl allgemein die beiden Arten

[1]) Ann. Chem. 1876. 183 pag. 228.

von verschieden gestellten Wasserstoffatomen mit den Buchstaben α und β.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus unternahm ich die folgenden unten näher beschriebenen Untersuchungen, für welche ich wesentlich drei Punkte in's Auge gefasst hatte:

Erstens, das von L. Spruck[1]) zuerst gefundene Trichlornaphtochinon näher zu untersuchen.

Zweitens, die Umstände festzustellen, unter denen einerseits nach Graebe sich Tetrachlorphtalsäure, anderseits nach Spruck Trichlornaphtochinon bildet, und zugleich zu eruiren, ob es möglich sei, eine Monochlorphtalsäure zu erhalten, respektive dieselbe überzuführen in eine Monochlorbenzoësäure.

Drittens, wie schon oben erwähnt, die Stellung des fünften Chloratomes im Pentachlornaphtalin in Kerne I nachzuweisen.

Dichlor-α-naphtochinon

$C_{10}H_4Cl_2O_2$.

Für die Darstellung des Pentachlornaphtalin's muss man vom Dichlor-α-naphtochinon ausgehen; Meine erste Aufgabe war es also, grössere Mengen dieses Körpers zu beschaffen. Man hat das Dichlornaphtochinon auf verschiedene Weise erhalten.

Laurent[2]) hat diese Verbindung, die er Oxide de chloroséenaphtose nannte, durch Behandeln von Chlornaphtalindichlorid mit Salpetersäure dargestellt. Das Präparat war jedoch sehr unrein, und in Folge dessen fand er den Schmelzpunkt zu 98° C. anstatt 189° C.

[1]) Berl. Berichte 1882. XV, pag. 1401.

[2]) Löwig. Org. Chem. 1846. Band III, pag. 888.

Graebe[1]) stellte dieses Chinon aus dem Dinitro-α-naphtol ($C_{10}H_5(NO_2)_2OH$) mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure dar, ohne eine genauere Vorschrift anzugeben: Erst in neuerer Zeit ist dieselbe von L. Spruck (In.-Diss. Freiburg 1882) etwas vervollständigt worden.

Carstanjen erhielt das Dichlor-α-naphtochinon bei der Einwirkung von Chromoxychlorid auf Naphtalin.

Nach Darmstädter und Wichelhaus[2]) wird es durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf α-Naphtol dargestellt.

Nach Oehler (In.-Diss. Freiburg 1881) wird diese Verbindung endlich auch durch Behandeln der α-Naphtolmonosulfonsäure, (als Kaliumsalz) mit conc. Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten.

Die drei letzten Methoden beruhen auf dem gleichen Prinzip und die beste und billigste ist die aus dem Dinitro-α-naphtol, dessen Kalksalz im Handel unter dem bekannteren Namen „Martiusgelb" käuflich ist.

Es interessierte mich, diese Methoden auf ihre Güte zu prüfen, daher stellte ich das Präparat auf die verschiedenen Weisen dar.

I. Darstellung aus dem Martiusgelb.

Das Dinitro-α-naphtol ist eine starke Säure, deren Salze orangegelb oder mennigrot und in Wasser, zum Teil auch in Alkohol löslich sind. Das Natriumsalz

$$C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O,$$

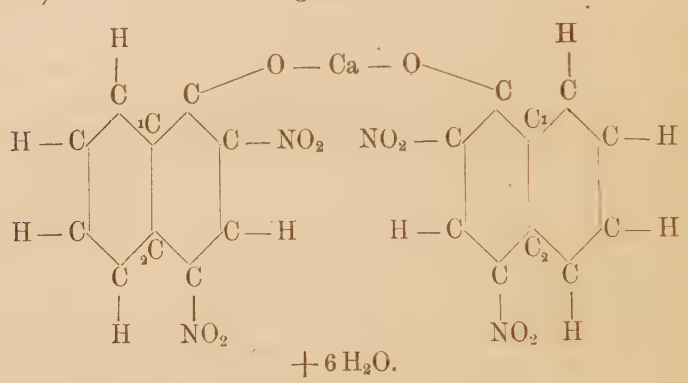
welches in kleinen, gelbroten in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt, und das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kalksalz:

$$(C_{10}H_5(NO_2)_2O - Ca - O(NO_2)_2H_5C_{10} + 6H_2O$$

kommen unter dem Namen Naphtalingelb, Manchester-

[1]) Ann. Chem. 1869. 149 pag. 3.
[2]) Ann. Chem. 1869. 152 pag. 298—301.

gelb, Jaune d'or, Safrangelb, Martiusgelb als gelbrote krystallinische Pulver in den Handel und dienen als gelbe Farbstoffe. Für meine Arbeiten benutzte ich das Kalksalz, dessen Struktur folgende ist:



Es wurde ein inniges, durchgesiebtes Gemenge von Martiusgelb und chlorsaurem Kalium dargestellt: Und zwar wurden angewendet:

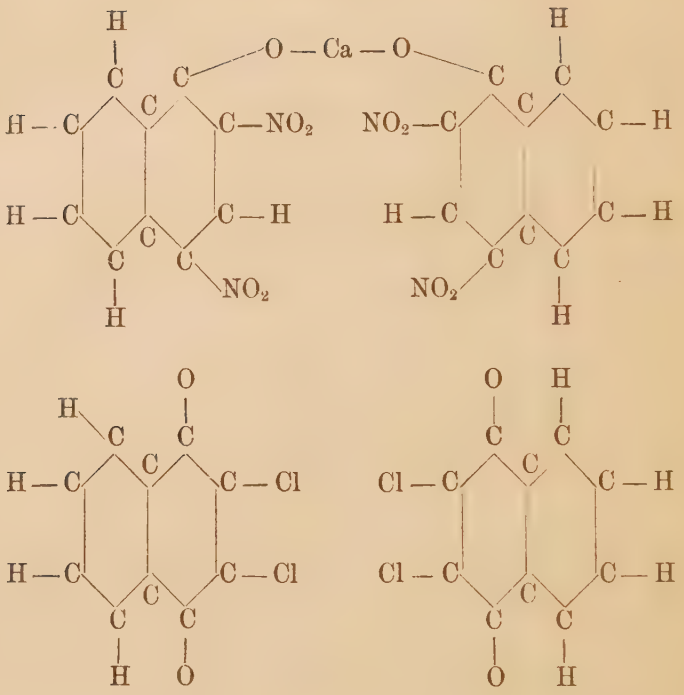
4 Kilo Martiusgelb	=	4000 Grm.
12 Kilo $KClO_3$	=	12000 Grm.
	Summa	16000 Grm.

Dieses Gemisch wurde dann in zwanzig gleiche Teile à 800 Grm. geteilt; Zur Verarbeitung auf einmal kamen also immer nur solche Portionen von 800 Grm. In einem grossen Glaskolben von circa 20 Liter Inhalt befanden sich vorher schon 4 Liter rohe Salzsäure und 6 Liter Wasser und in diese Flüssigkeit werden nach und nach in kurzen Zwischenräumen die 800 Grm. eingetragen. Man unterstützt die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, oder auf der Sandkapelle bis 120° C. Nach Verlauf von circa 8—10 Stunden ist die Reaktion beendigt. Dabei scheidet sich an der Oberfläche immer mehr und mehr von einem dunkelroten Oele ab, das sich

nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes am anderen Tage zu einer orangeroten, klebrigen, halbfesten Masse am Boden absetzt. Hierauf wurde dieselbe durch Colieren und Abpressen von der Flüssigkeit getrennt: Das Gewicht des Presskuchen entsprach circa der Hälfte des angewandten Martiusgelb's. Nachdem alle 20 Portionen auf diese Weise verarbeitet worden waren, wurden die Produkte nochmals in den Kolben zurückgegeben; dann in den Kolben 6 Liter Salzsäure und 6 Liter Wasser hinzugefügt und so lange portionsweise chlorsaures Kalium hinzugefügt (circa 1300—1500 Grm.), bis das zuerst entstandene gelbrote Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hatte. Dieses Rohprodukt wurde wieder abgepresst und in einem emaillierten Kessel mit heissem Wasser dreimal hintereinander ausgewaschen, um es von der gebildeten Phtalsäure, den entstandenen gechlorten Phtalsäuren und dem Chlorcalcium zu befreien. Dann wurde es viermal mit kaltem Wasser behandelt und zuletzt mit kaltem Alkohol (90%), circa 8—10 Liter portionsweise, bis derselbe fast farblos war, ausgezogen, und der Alkohol dann abfiltriert.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand wurde nun getrocknet und der Sublimation bei 150° C. unterworfen; endlich wurde dieses Sublimat aus kochendem Alkohol mit Hilfe eines besonderen Extractionsapparates umkrystallisiert. Die Ausbeute aus 4 Kilo Martiusgelb betrug 600 Grm. = 15%.

Die Umsetzung des Dinitro-α-naphtols in Dichlor-α-naphtochinon lässt sich am besten aus folgender Zeichnung erklären:



Die reine Verbindung scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in schönen goldgelben Nadeln, aus konzentrierter Lösung dagegen meistens in Blätterform von derselben Farbe ab.

Das Dichlor-α-naphtochinon

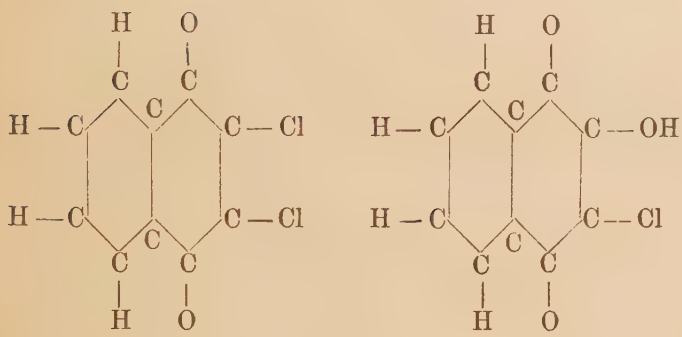
$$C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_6H_4 \begin{cases} O \\ 1\,C-C-Cl \\ \quad | \\ 2\,C-C-Cl \\ O \end{cases}$$

ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, jedoch reichlich löslich in heissem Alkohol und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Schmelzpunkt wurde bei 189° C. gefunden, der mit dem von Graebe

angegebenen genau übereinstimmt. Durch Basen wird ein Chloratom substituiert, indem sich ein Salz des Chloroxy-α-naphtochinon's (Chloroxynaphtalinsäure):

$$C_{10}H_4Cl(OH)O_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\displaystyle O}{1C} - C - OH \\ \qquad\quad | \\ \underset{\displaystyle O}{2C} - C - Cl \end{array} \right.$$

bildet.



Als Nebenprodukte entstehen bei dem beschriebenen Process ein Monochlornaphtochinon[1]), Schmelzpunkt 110° C. und ein Dichlornaphtochinon, Schmelzpunkt 152—153° C., das schon in kaltem Alkohol löslich ist. Ueber beide Chinone ist bereits in Marburg gearbeitet worden, doch bis dato Nichts publiziert worden.[2])

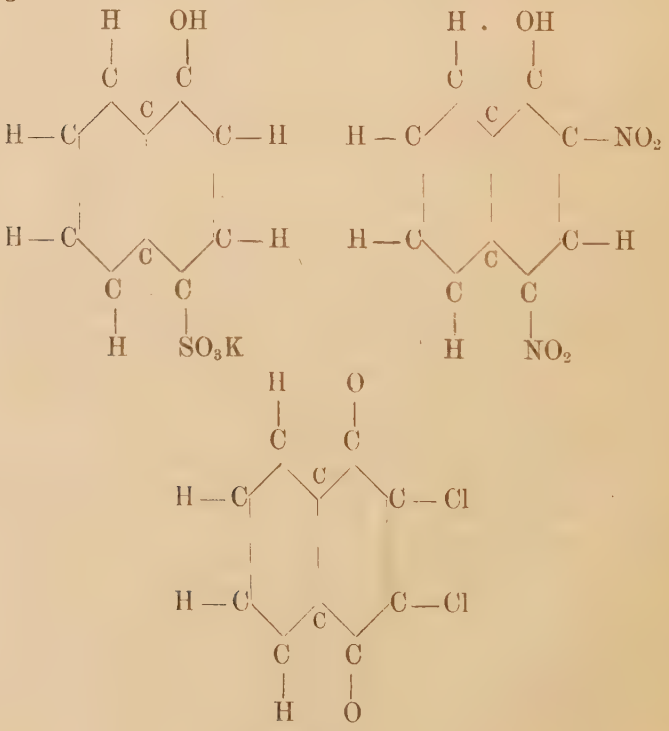
---

[1]) Berl. Berichte 1882. XV pag. 485.

[2]) Privatmitteilung.

II. Darstellung nach Darmstädter und Wichelhaus aus α-naphtolmonosulfosaurem Kalium.

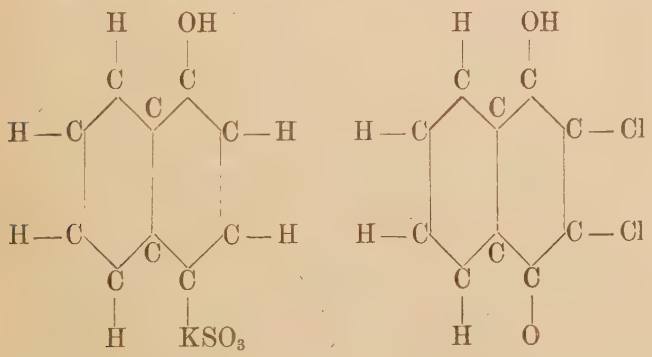
Es waren mir 50 Grm. Salz zur Verfügung gestellt. Dieselben wurden in Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst; nach kurzer Zeit hatte sich ein krystallinisches Nitroprodukt ansgeschieden, welches Dinitro-α-naphtol war. Der durch Filtration getrennte Körper wurde mit chlorsaurem Kalium wie unter Nr. I. weiter behandelt. Es ist hier also an Stelle der Sulfogruppe eine Nitrogruppe und ausserdem an Stelle von einem Wasserstoffatome noch eine Nitrogruppe hinzugekommen, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist.



III. Darstellung nach Claus & Oehler, direkt aus α-Naphtolsulfosaurem Kalium.

Das Sulfosalz circa 50 Grm. wurde mit der dreifachen Menge chlorsaurem Kalium und wenig Wasser in einer Schale zusammengerieben, der entstandene dicke Brei mit den Händen zu Kugeln geformt und an der Luft getrocknet. Diese Kugeln wurden nach und nach in rohe Salzsäure eingetragen, wobei sich unter lebhafter Chlorentwicklung sofort Dichlor-α-naphtochinon abschied, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde.

Entschieden ist diese Darstellungsweise einfacher und billiger, als die von Darmstädter und Wichelhaus, aber nach meinen Erfahrungen nicht so rationell, als die aus dem Martiusgelb.



Pentachlornaphtalin

$C_{10}H_3Cl_5$.

Nach Graebe[1]) werden ein Molekül Dichlor-α-naphtochinon ($C_{10}H_4Cl_2O_2$) mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid (PCl_5) und etwas Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° C. erhitzt. Durch Destillation des nach dem Oeffnen des Rohres — wobei Ströme von Salzsäure entweichen — zurückgebliebenen Röhreninhaltes wird das entstandene Phosphoroxychlorid beseitigt und der Retortenrückstand mit Natronlauge gewaschen und wieder der Destillation bei 400° C. unterworfen.

Ich schlug jedoch einen etwas anderen Weg ein: Durch den Zusatz von Phosphoroxychlorid sind die Röhren sehr leicht der Gefahr ausgesetzt, zu verspringen, welche Thatsache ich durch eigene Verluste verzeichnen kann. Um diesen Umstand zu umgehen, schloss ich die Anwendung von Phosphoroxychlorid aus und nahm statt dessen einen kleinen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid, so dass zwei Gewichtsteile desselben auf einen Gewichtsteil Chinon angewendet wurden, während sich auf ein Molekül Chinon (227) und zwei Molekülen Phosphorpentachlorid (417) 100 und 183,64 Gew.-Teile berechnen.

Die Röhren wurden jedesmal mit einem, vorher in einem warmen Mörser gut zusammengeriebenen Gemisch von 10 Grm. Chinon und 20 Grm. Phosphorpentachlorid beschickt. Anfangs wurden die Röhren langsam angewärmt, bis die Temperatur von 120° C. erreicht war, dann wurde die Temperatur bis auf 250° C. gesteigert, eine Stunde lang auf diesem Punkte erhalten und hier-

[1]) Ann. Chem. 1869. 149 pag. 1.

auf langsam abgekühlt, so dass dieselbe sich zwischen 4 bis 5 Stunden bis auf 200° C. erniedrigte.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Feuer entfernt und den Röhren Zeit gelassen bis zum anderen Tage zu erkalten. — Der Inhalt der Röhren wird direkt in Wasser gegossen. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird durch das Wasser zersetzt und der Rückstand nun mit viel Wasser so lange behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit ganz klar ist und nicht mehr sauer reagiert. Die letzten Anteile von Wasser werden schliesslich durch starkes Auspressen fortgeschafft. Die gebildete Phtalsäure, soweit sie nicht vom Wasser schon aufgenommen war, und das etwa noch unzersetzt zurückgebliebene Dichlor-α-naphtochinon wird durch Kochen mit wässeriger Natronlauge in phtalsaures Natrium und in chloroxynaphtalinsaures Natrium (Chloroxy-α-naphtochinon - Natrium $C_{10}H_4ClO_2(ONa)$) übergeführt und so aus dem festen Rückstande entfernt. — Durch das letztere Salz wird die ganze Masse rot gefärbt, hat man ein Kriterium wann die Verbindung rein ist: es muss das Auswaschen solange fortgesetzt werden, bis das Filtrat und die Masse farblos resp. weiss erscheint. Das so gewonnene Produkt wird zunächst aus Chloroform umkrystallisiert und dann mit Aether aufgenommen und wieder zur Krystallisation gebracht. — Die so erhaltene Verbindung erscheint zwar noch etwas gefärbt, kann aber dennoch gleich weiter verarbeitet werden.

Um ein blendend weisses reines Pentachlornaphtalin zu erhalten, braucht man nur die ätherische oder Chloroformlösung mit Alkohol (90%) zu versetzen, wodurch das Pentachlornaphtalin rein ausfällt. Dieses Produkt krystallisiert in farblosen Nädelchen und sublimirt in weissen Nadeln bei etwa 150—160° C.

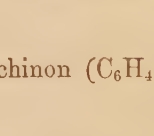
Das Pentachlornaphtalin ist unlöslich in Wasser, kaum in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol löslich,

leicht löslich in Aether, Benzol und sehr leicht wird es von Chloroform aufgenommen.

Durch Alkalien wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch verdünnte Salpetersäure; sein Schmelzpunkt ist 168,5° C., genau wie Graebe ihn gefunden hat.

Chloroxynaphtochinon

$C_{10}H_4ClO_2(OH)$.

Das als Nebenprodukt erhaltene Chloroxy-α-naphtochinon-Natrium $C_{10}H_4ClO_2(ONa)$ wird zunächst durch Behandeln mit 1% Alaunlösung gereinigt, wobei alle Verunreinigungen gefällt werden. Aus der dann durch Eindampfen konzentrierten Lösung wird mit Salzsäure das Monochloroxy-α-naphtochinon (C_6H_4  ge-

fällt. Die reine Substanz ist schwefelgelb, löst sich mit rosenroter Farbe in heissem Wasser, ist wenig in kaltem Wasser löslich und daher leicht von der Phtalsäure zu trennen. In Aether, Chloroform, Benzol ist sie leicht löslich und schmilzt bei 215° C.

Herr P. F. Müller ist im hiesigen Laboratorium mit der Untersuchung eines anderen Dichlornaphtochinon aus dem β-Naphtol beschäftigt und hat daraus ein Monochloroxychinon dargestellt, welches bei 204 — 205° C. schmilzt. Es wurden aus beiden Oxychinonen verschiedene Salze (Cobalt, Silber, Nickel, Blei, Kupfer, Natrium, Ammonium) dargestellt, die für beide Oxychinone dieselben Eigenschaften zeigen, nur mit dem Unterschiede, dass die

β-Salze einen feurigeren Ton haben als die α-Salze. Alle Salze sind rot und in Wasser löslich. Das Ammoniumsalz des α-Salzes besitzt in wässeriger Lösung starke Fluorescenz. Phosphorpentachlorid führt auch das α-Oxychinon in Pentachlornaphtalin über; das β-Oxychinon aber nicht.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin.

Ueber das Verhalten von Pentachlornaphtalin gegen Salpetersäure giebt Graebe[1]) folgendes an: „Pentachlornaphtalin ist ausserordentlich beständig gegen Oxydationsmittel und wird von denselben viel schwieriger angegriffen wie das Naphtalin. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verändern es selbst bei tagelangem Erhitzen nicht; ebensowenig wird es durch kochende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 oxydiert. Rauchende Salpetersäure verwandelt es dagegen nach und nach in eine chlorhaltige Säure um. Diese bildet sich leichter durch Erhitzen des Pentachlornaphtalins mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 bis 1,2 in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 200° C., bis das Pentachlornaphtalin sich in Krystallblättchen verwandelt hat. Beim Oeffnen der Röhre entweicht unter heftigem Druck ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxyd. Die in der Röhre ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gewöhnlich sofort farblos erhalten. Ist sie noch etwas gelblich gefärbt, so kann sie durch Sublimation leicht gereinigt werden, wobei sie in das Anhydrid übergeht, welches durch Kochen mit Wasser sich in die Säure zurück verwandelt. Eine

---

[1]) Ann. Chem. 1869, 149 pag. 15.

geringere Menge Säure erhält man durch Eindampfen der zur Oxydation benutzten Salpetersäure.“

Durch die ausgeführte Elementaranalyse wurde seine Vermutung bestätigt. Die erhaltene Säure hat die Zusammensetzung der Tetrachlorphtalsäure und gleicht der Phtalsäure in ihrem Aussehen und Verhalten (Anhydridbildung) so vollkommen, dass sie sich unzweifelhaft als ein Derivat derselben zu erkennen giebt. Sie reagiert stark sauer, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich dabei unter Wasserverlust in das Anhydrid.

Das Anhydrid schmilzt bei 245° C., die Säure bei 250° C. Ich habe die Graebe'schen Versuche nach gearbeitet und bin zu denselben Resultaten gelangt.

Die Untersuchungen von Ad. Claus und L. Spruck[1]) stimmen hiermit in einem Punkt nicht ganz überein: und zwar bezieht sich derselbe auf die Einwirkung von konzentrirter Salpetersäure bei Siedetemperatur im offenen Gefässe. — Wenn man die Resultate, die Graebe einerseits beim Arbeiten mit verdünnter Salpetersäure in höherer Temperatur und Ad. Claus und L. Spruck anderseits erhalten hat, einander gegenüberstellt, so kann man auf den Gedanken geführt werden, dass das Trichlornaphtochinon vielleicht ein Uebergangsprodukt sein kann, welches vor der Bildung von Tetrachlorphtalsäure aus Pentachlornaphtalin zuerst entsteht oder auch als Nebenprodukt auftritt. Ich glaube durch meine zahlreichen Versuche hierüber Aufklärung geben zu können.

Die Hauptabsicht war, das von Ad. Claus und L. Spruck beschriebene Trichlornaphtochinon in grös-

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1882 und B. Berichte 1882, XV Heft 10, pag. 1400.

seren Mengen darzustellen und seine Beziehungen zur Tetrachlorphtalsäure zu eruieren. Die Versuche wurden wieder aufgenommen nur mit dem Unterschiede, worauf übrigens schon oben hingewiesen ist, dass nicht in offenen Gefässen, sondern in geschlossenen Röhren erhitzt wurde, weil gerade diese Art Reaktion als im gewissen Sinne Ausschlag gebend erscheinen möchte. Da es immerhin wahrscheinlich war, dass die Temperatur und die Menge der angewandten Salpetersäure, sowie die Einwirkungsdauer eine grosse Rolle spielen könne, so schlug ich folgendes Verfahren bei meinen Untersuchungen ein.

Einwirkung

von rauchender Salpetersäure (chlorfrei spec. Gew. 1,5) auf Pentachlornaphtalin im zugeschmolzenen Rohre.

Versuch I.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 30 Grm. rauchende Säure wurden bei einer Temperatur von 250° C. sechs Stunden lang erhitzt. Hierauf erkalten gelassen und mit Wasser verdünnt. Es bildete sich ein weisser Körper, der bei 247° C. seinen Schmelzpunkt hatte, ohne irgend eine Spur eines gelben. Dieses Produkt löste sich vollständig in heissem Wasser, entsprach also allen Anforderungen der Graebe'schen Tetrachlorphtalsäure.

Versuch II.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 20 Grm. Säure, genau wie oben behandelt, lieferten auch nur Tetrachlorphtalsäure.

Versuch III.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 30 Grm. Säure wurden auf 180° C. während drei Stunden erhitzt: Derselbe weisse Körper wurde wieder erhalten, aber diesmal daneben ein Anflug einer gelben Verbindung.

Versuch IV.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 20 Grm. Säure wurden auf 180° C. während drei Stunden erhitzt: Dasselbe Resultat wie Nr. III.

Versuch V.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 20 Grm. Säure wurden nur auf 140° C. erhitzt: Zeit der Einwirkung vier Stunden. Es bildeten sich bei der Verdünnung mit Wasser zwei Körper, ein weisser, der in Wasser löslich ist, und ein gelber Körper, der in Wasser unlöslich ist. Der weisse Körper gab beim Behandeln mit Natronlauge eine farblose Lösung; Der gelbe Körper löste sich erst beim Kochen mit Natronlauge zu einer blutrot gefärbten Flüssigkeit.

Versuch VI.

Um mich zu überzeugen, ob auch alles Pentachlornaphtalin zersetzt worden sei, wurden einige Röhren mit je 2 Grm. Substanz und 30 Grm. Säure im Wasserbade je 10 Stunden hindurch während drei Tagen erwärmt. Nach Verlauf von 5 bis 6 Stunden war alles Pentachlornaphtalin in Lösung übergegangen. Es hatte sich der Hauptsache nach ein gelber Körper gebildet, der nur wenig von einer farblosen Substanz an Wasser abgab, die nach dem Eindunsten der Lösung zurückblieb. Die Reaktionen beider Produkte waren dieselben, wie die unter Nr. V beschriebenen.

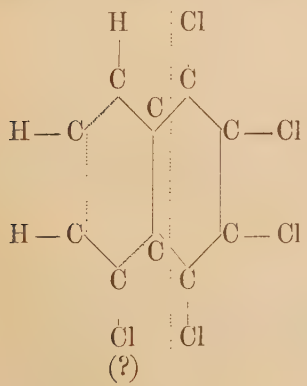
Versuch VII.

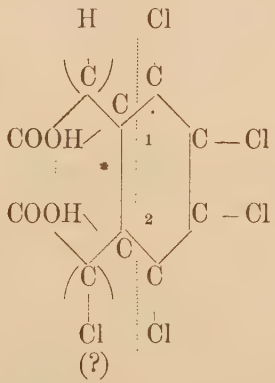
Es wurde dasselbe Verfahren wie in Nr. VI eingeschlagen nur mit dem Unterschiede, dass statt 30 Grm. Säure nur 20 Grm. Säure angewendet wurden. Dasselbe Resultat: Der weisse Körper ist Tetrachlorphtalsäure, der gelbe gab sich durch seine Reaktionen als ein gechlortes Chinon zu erkennen.

Um jede Hypothese in der Formulierung auszuschliessen, will ich nach dem Vorschlage des Herrn Prof. Claus die nur halb zerlegende Formel des Naphtalins $C_6H_4 : C_4H_4$ anwenden. Hiernach ergiebt sich für das Pentachlornaphtalin die Formel $C_6H_3Cl : C_4Cl_4$.

Die Tetrachlorphtalsäure wird aus dem Pentachlornaphtalin nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_3Cl : C_4Cl_4 + {}_8O = C_2\begin{cases}1\,COOH\\2\,COOH\end{cases} : C_4Cl_4 + 2\,CO_2 + HCl.$$





Nach den Versuchen von L. Spruck ist auch ein Trichlorchinon aus dem Pentachlornaphtalin dargestellt worden.

Hiernach wurden noch folgende Versuche mit geringeren Mengen von Säuren, niederer Temperatur und

verkürzter Einwirkungsdauer angestellt, um in grösserer Menge den gelben Körper zu erhalten.

Versuch VIII.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 20 Grm. Säure wurden auf 110—120° C. 4 Stunden hindurch erhitzt. Die gebildeten Produkte waren wieder Tetrachlorphtalsäure und Chinon, aber erstere in geringen Mengen und letzteres schon soweit vorwiegend, dass auf diese Weise grössere Mengen erhalten werden können.

Versuch IX.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 15 Grm. Säure wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Auch hier wurde noch Tetrachlorphtalsäure gebildet, deren Bildung nach allen angestellten Versuchen nicht zu umgehen ist, aber die Menge des gelben Körpers war ebenso gross, wie bei Nr. VIII. Verhältnis von Pentachlornaphtalin zur Säure wie 1 : 7,5.

Versuch X.

2 Grm. Pentachlornaphtalin und 10,0 Säure. Bei diesem Versuche blieb noch etwas Pentachlornaphtalin unzersetzt, sonst wie Nr. VIII und IX.

Nachdem mir diese Versuche gezeigt hatten, dass die beste Methode unter Nr. VIII und IX zu suchen ist, schritt ich zur Darstellung einer grösseren Menge des gelben Körpers und schlug dabei folgendes Verfahren ein.

Es werden 30 Grm. reines Pentachlornaphtalin in sechs Röhren à 5 Grm. verteilt; hierauf in jede Röhre 40^{cc} Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 hinzugefügt und zugeschmolzen. Der Inhalt der Röhren dann 6 bis höch-

stens 10 Stunden hindurch auf eine Temperatur von **110—120° C.** im Schiessofen gehalten. Um keinen Verlust beim Oeffnen der Röhren zu erleiden, werden dieselben in einer grossen geräumigen Flasche durch Aufstossen der Kapillarröhre auf den Boden des Gefässes geöffnet. Nachdem die Gase sich verflüchtigt haben, wird der feste Rückstand durch Glaswolle getrennt. Die Flüssigkeit wird durch Verdünnen mit wenig Wasser getrübt; es fällt ein Gemenge von weissen und gelben Körpern aus, die durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden. Das Filtrat enthält der Hauptsache nach nur Salpetersäure und wird nicht weiter berücksichtigt.

Das Gemenge von weissen und gelben Körpern wird durch Behandeln mit viel Wasser, dem etwas Alkohol (10%) zugesetzt ist, getrennt. Der in Wasser nicht lösliche Rückstand abfiltriert und später mit dem zuerst erhaltenen Rückstand weiter verarbeitet; das Filtrat eingedampft.

Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt eine braune Masse, die durch Umkrystallisieren aus Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, leicht gereinigt werden kann und den Schmelzpunkt 250° C. zeigt.

Eine bei 100° C. getrocknete Probe wurde der Analyse unterworfen. Diese ergab folgende Zahlen:

I. Elementaranalyse.

0,2834 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet:

0,3158 CO_2 = 0,08612 C = 30,39% C

0,01592 H_2O = 0,001793 H = 0,63% H.

II. Chlorbestimmung.

Durch Glühen mit Kalk. 0,265 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet:

0,5003 AgCl = 0,1236715 Cl = 46,67% Cl.

Für die Formel $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4 \begin{cases} 1\,COOH \\ 2\,COOH. \end{cases}$

Berechnet.		Gefunden.
C	31,58	30,39%
H	0,66	0,63 „
Cl	46,71	46,67 „
O	21,05	—

Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Rückstände werden zunächst so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine Reaktion auf Salpetersäure und Tetrachlorphtalsäure mehr wahrzunehmen ist und Lakmuspapier im Filtrat unverändert bleibt; dann wird in kaltem Aether gelöst, wobei die letzten Spuren von unzersetztem Pentachlornaphtalin zurückbleiben, der Aether abdestilliert, der Rückstand mit 40 — 50% Alkohol heiss ausgewaschen, um die Tetrachlorphtalsäure, die vielleicht noch anhaften könnte, zu entfernen, und durch Umkrystallisieren zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol und Aether gereinigt. Die Verbindung krystallisiert in rein gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt constant zu 160° C. (unkorrigiert) gefunden wurde. Bei der mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ausgeführten Analyse ergaben sich folgende Zahlen.

I. Elementaranalyse.

0,1865 Grm. Substanz bei 100° B. getrocknet:

0,27501 CO_2 = 0,075072 C = 40,253% C.

0,01355 H_2O = 0,001542 H = 0,827% H.

II. Chlorbestimmung.

Durch Glühen mit Kalk. 0,2546 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet:

0,4917 AgCl = 0,1215 Cl = 47,74% Cl.

Diese Analyse stimmt nicht mit den für Trichlornaphtochinon berechneten Zahlen. Berechnet von Spruck für $C_{10}H_3Cl_3O_2$ sind folgende Zahlen:

C_{10}	120	=	45,88%
H_3	3	=	1,14 „
Cl_3	106,5	=	40,73 „
O_2	32	=	12,25 „
	261,5		100.

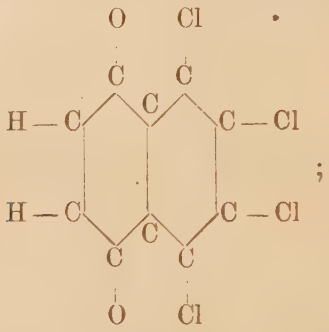
Dagegen führen die von mir erhaltenen Zahlen zur Formel eines Tetrachlornaphtochinon's und dieses repräsentiert ein wirkliches Zwischenglied zwischen Pentachlornaphtalin und Tetrachlorphtalsäure, deren Entstehung bei weitergehender Oxydation direkt beweist, dass die Tetrachlorphtalsäure sich aus dem Pentachlornaphtalin in glatter Weise d. h. ohne Umlagerung von Chlor ableitet.

	Berechnet: für $C_{10}H_2Cl_4O_2$.	Gefunden:
C	40,564	40,253
H	0,677	0,827
Cl	47,94	47,74
O	10,87	—

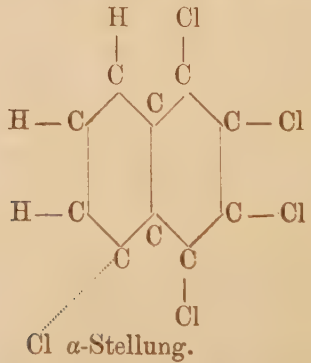
Die Entstehung eines Tetrachlornaphtochinon's kann nach den Versuchen von Graebe, der bei derselben Behandlung nur in höherer Temperatur Tetrachlorphtalsäure erhalten hatte, durchaus nicht auffallend erscheinen, sondern liefert gerade eine Bestätigung der Graebe'schen Versuche. Die Reaktion dürfte wohl nach folgendem Schema unter Austritt von einem Molekül Salzsäure und Eintritt von einem Molekül Sauerstoff vor sich gehen:

$$C_6H_3Cl : C_4Cl_4 + O_2 = C_6H_2O_2 : C_4Cl_4 + HCl.$$

Und unserer Verbindung kommt demnach unzweifelhaft die folgende Struktur zu:



Und mit der Entstehung dieses Chinons, d. h. mit der Einführung der Chinonbindung unter Austritt von einem Chloratom ist der strikte Beweis geliefert, dass in dem Pentachlornaphtalin das fünfte Chloratom in der α-Stellung steht, dass also die Struktur dieses α-Pentachlornaphtalin's dem folgenden Schema entspricht.



Wird bei der Einwirkung von Salpetersäure im geschlossenen Rohr die Temperatur von 120° C. auf 180 bis 200° C. erhöht, so wird kein Tetrachlorchinon mehr erhalten, sondern es erfolgt direkt die Oxydation zu Tetrachlorphtalsäure und Kohlensäure; wird aber das Erhitzen nur bis auf 130° C. gesteigert, und lange hin-

durch angehalten, so erhält man ein Produkt, das bei 250° C. schmilzt und welches sowohl die Reaktionen der Tetrachlorphtalsäure, als auch die des Tetrachlorchinon's zeigt. Durch Auskochen mit viel Wasser und zuletzt mit 25% Alkohol kann man die Säure fortschaffen, wenn auch nicht ganz. Man erhält auf diese Art Produkte mit verschiedenen Schmelzpunkten, die von 250 – 200° C. fallen. Durch wiederholte Sublimation und Auskochen mit Wasser (resp. 25% Alkohol) kann man endlich das Chinon rein erhalten: Eine Reinigung durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten ist ausgeschlossen, weil das Chinon von denselben sofort zu dunkelroten Flüssigkeiten unter Bildung des weiter unten beschriebenen Trichloroxy-α-naphtochinon gelöst wird.

Das Tetrachlor-naphtochinon krystallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben, langen Nadeln, die unzersetzt sublimierbar sind und bei 160° C. (uncorr.) constant schmelzen.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Tetrachlornaphtochinon.

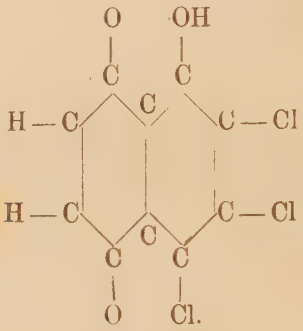
Als bei einem Vorversuche Chinon in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge zusammengebracht wurde, wurde die Flüssigkeit sofort dunkelrot, es hatte also eine Umsetzung stattgefunden; eine Probe dieser Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt: sofort trat die Chlorreaktion ein, was beweist, dass im Chinon Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden ist.

$$C_{10}H_2Cl_4O_2 + KOH = C_{10}H_2Cl_3(OH)O_2 + KCl.$$

$$C_{10}H_2Cl_3(OH)O_2 + KOH = C_{10}H_2Cl_3(OK)O_2 + H_2O.$$

Das gebildete Kaliumsalz ist rot und durch Zersetzen mit Salpetersäure erhält man einen gelben Körper, das

Trichloroxy-α-naphtochinon, dessen Struktur wohl kaum eine andere sein kann, als die folgende:



Trichloroxy-α-naphtochinon.

Das Tetrachlornaphtochinon wird in heissem Alkohol gelöst, und Kalilauge, in Alkohol gelöst, im Ueberschuss zugefügt, es entsteht in der Kälte eine Ausscheidung des Kalisalzes des Oxychinon's. Dieses Kalisalz ist in reiner Chlorkaliumlösung unlöslich, löslich aber in Chlorkaliumlösung und in reinem Wasser, deshalb muss man durch Auswaschen mit Alkohol zuerst den Ueberschuss von Kalilauge fortschaffen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert; dann mit kaltem Wasser das Chlorkalium auswaschen, bis Silbernitrat im Filtrat keine Chlorreaktion mehr anzeigt. Sobald das anorganische Salz ausgewaschen ist, wird das Trichloroxychinonkalium in Wasser mit roter Farbe löslich. — Dieses Präparat ist nicht ganz rein, sondern enthält etwas eines roten harzigen Farbstoffes, den man am besten durch Auflösen des Salzes in Wasser und Versetzen mit 0,8% Alaunlösung für einen Liter Wasser entfernt. Die Verunreinigungen fallen zu Boden und werden durch Filtrieren getrennt.

Aus dem concentrierten Filtrat wird mit concentrierter Salzsäure das Trichloroxychinon ausgefällt.

Dieses Oxychinon ist gelb, wird aber durch äussere Einflüsse, als Staub u. s. w. rot gefärbt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 235° C. (unkorrigiert).

Die mit dem sublimierten Körper ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Elementaranalyse.

0,1653 Substanz bei 100° C. getrocknet
= 0,2609 CO_2 = 0,07114 C = 43,04% C.
= 0,0291 H_2O = 0,00326 H = 1,97% H.

II. Chlorbestimmung.

Durch Glühen mit Kalk: 0,2107 Substanz bei 100° C. getrocknet
= 0,3259 AgCl = 0,08059 Cl = 38,25% Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_2Cl_3(OH)O_2$.	Gefunden
C =	43,24%	43,04%
H =	1,08 „	1,97 „
Cl =	38,37 „	38,25 „
O =	17,67 „	—

Das Oxychinon kann nur sehr schwer in Nadeln von gelber Farbe durch Sublimation erhalten werden; die daraus gebildeten Salze sind beständig, in Wasser löslich und von roter Farbe.

Von Salzen wurden dargestellt durch Umsetzung des Tetrachlornaphtochinon mit den freien Basen in alkoholischer Lösung das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz.

Das Kaliumsalz ist hellrot, löst sich sehr leicht in Wasser mit dunkelroter Farbe und kann nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die gleichen Eigenschaften zeigt auch das Natriumsalz, welches etwas dunkler rot erscheint als das Kaliumsalz.

Das Ammoniumsalz besitzt in sehr verdünnten Lösungen starke Fluorescenz, im übrigen gleicht es den anderen beiden Salzen.

Durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleiacetat wurden Fällungen erhalten von dem Silber-, Blei- und Kupfersalz. — Diese Salze sind in salzhaltigem Wasser unlöslich, aber in reinem Wasser auch löslich, wenn auch nicht so leicht wie die Alkalisalze.

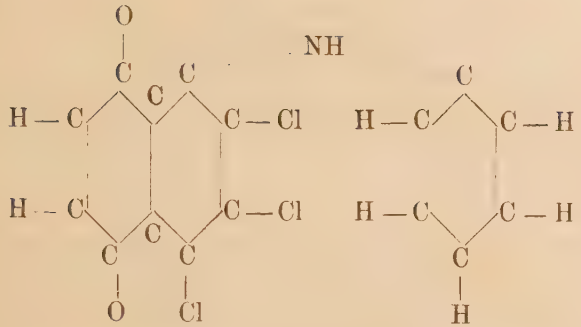
Das Silbersalz ist violettrot, wird durch Licht verändert und konnte von mir nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Das Bleisalz ist rot, wird sehr leicht durch bloses Zusammenbringen von Oxy-Chinonkalium mit Bleiacetat erhalten, während das Kupfersalz erst durch Kochen von Oxy-Chinonkalium mit Kupfersulfat erhalten wird. — Da mir nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, konnte ich auf ein näheres Studium dieser Salze nicht eingehen.

Beim Zusammenbringen des Trichloroxychinonkalium mit Chlorbarium oder Chlorcalcium konnten keine sichtbaren Erscheinungen wahrgenommen werden, da in der roten Flüssigkeit sich keine Niederschläge absetzten.

Ausserdem wurde das Anilid, das Ortho- und Para-Toluidid dargestellt und zwar teils aus dem Tetrachinon, teils aus dem Oxychinon.

Die Struktur dieser Verbindungen kann keine andere sein, da sich voraussichtlich eins der zwei in der α-Stellung befindlichen — als den Chinonsauerstoffatomen am nächsten stehenden — Chloratome sehr leicht austauscht, als, z. B. für das Anilid, die folgende:



Wird Anilin in alkoholischer Lösung mit Tetrachlornaphtochinon, in heissem Alkohol oder heissem Eisessig gelöst, zusammengebracht, so fällt das Anilid in kupferroten metallisch glänzenden Nadeln aus. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_2Cl_4O_2 + NH_2(C_6H_5) = HCl + C_{10}H_2Cl_3(NH, C_6H_5)O_2.$$

Eine genauere Angabe der Darstellung des Anilids aus dem Tetrachlornaphtochinon ist folgende:

Zwei Teile Chinon, fünf Teile Eisessig und drei Teile Anilin werden in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt: Die rote Farbe gewinnt an Intensität, während das Chinon vollständig in Lösung geht. Sobald die Masse den Siedepunkt erreicht hat, wird der Farbenton violett; Die Reaktion ist alsdann soweit eingeleitet, dass sie, wenn das Kölbchen von der Flamme entfernt wird, unter lebhaftem Aufkochen sich von selbst zu Ende führt. Nach Vollendung der Reaktion erscheint die Masse halb erstarrt. Man fügt ihr etwas Alkohol hinzu, filtriert von der gebildeten unlöslichen Substanz ab und wäscht mit kaltem Alkohol aus. Der Schmelzpunkt des Anilid's liegt bei 180° C. (unkorrigiert): Dasselbe ist in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich, in heissem Eisessig leicht und in Alkalien mit tiefblau violetter Farbe löslich. Aus Aether scheiden sich rote Nadeln aus, die sehr schwer

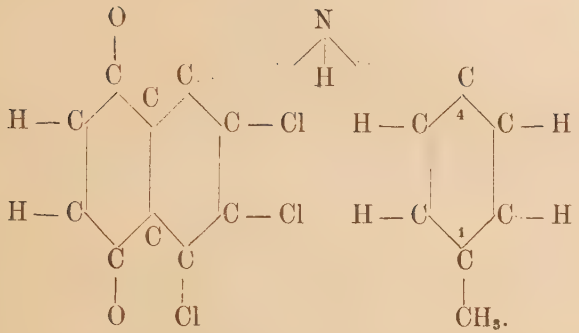
so krystallisiert erhalten werden. — Eine andere Darstellungsweise des Trichlornaphtochinonanilid's ist die aus dem Oxychinon: Es werden in einer zugeschmolzenen Röhre 1 Teil Oxychinon und $1\frac{1}{2}$ Teile Anilin, beide in alkoholischer Lösung 4 Stunden hindurch bei einer Temperatur zwischen 150 — 180° C. der Einwirkung unterworfen. Um die Verbindung rein zu erhalten, wird in das Gemisch von Anilin und Trichlornaphtachinonanilid $C_{10}H_2Cl_3O_2 — NH — C_6H_5$ in alkoholischer Lösung Salzsäuregas eingeleitet: Das Anilid wird nicht angegriffen, während das gebildete salzsaure Anilin durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird; Das Anilid wird durch Umkrystallisieren aus Aether gereinigt.

Durch Einwirkung von Para- und Ortho-Toluidin auf Chinon oder Oxychinon werden die entsprechenden Toluidide erhalten. —

Das Trichlor-α-naphtochinon-para-Toluidid $C_{17}H_{10}Cl_3NO_2$ wird aus dem Chinon durch kurzes Aufkochen eines Gemisches von einer warmen concentrierten alkoholischen Lösung, bestehend aus einem Teil Chinon und zwei Teilen Toluidin, vorher in Alkohol gelöst, in rotgefärbten blauvioletten glänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 203° C. gefunden. In Aether und kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich. — Die Bildung ist wahrscheinlich so vor sich gegangen:

$$C_{10}H_2Cl_4O_2 + NH_2(C_7H_7) = HCl + C_{10}H_2Cl^3|NH(C_7H_7)|O_2.$$

Der Analogie nach kann dieser Körper nur folgende Struktur besitzen:

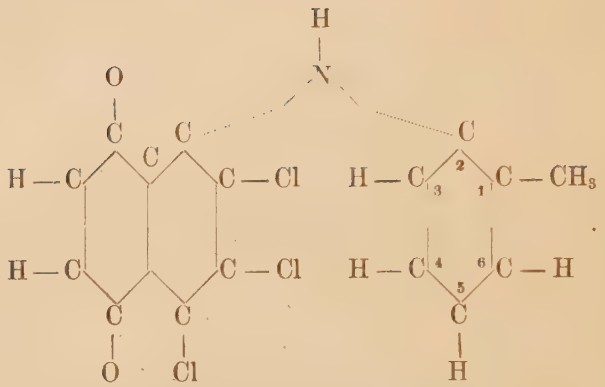


Die Darstellung aus dem Oxychinon ist etwas anders, als die der entsprechenden Anilinverbindung. Man erhält das Para-Toluidid leicht durch Erhitzen eines Gemisches von Oxychinon in concentrierter alkoholischer Lösung mit Para-Toluidin, vorher in Alkohol gelöst, von jedem gleiche Teile, am Rückflusskühler. Das Uebrige ist gleich der anderen Methode. Es ist nur an Stelle der Hydroxylgruppe der Aminrest getreten, wie aus der Gleichung zu ersehen ist.

$$C_{10}H_2Cl_3(OH)O_2 + NH_2(C_7H_7) = H_2O + C_{10}H_2Cl_3[NH(C_7H_7)]O_2.$$

Die entsprechende Orthoverbindung, das Trichlornaphtochinon-ortho-Toluidid $C_{17}H_{10}Cl_3NO_2$ kann auf dieselbe Weise wie die Paraverbindung erhalten werden, doch ist die Ausbeute eine weit geringere. Der Schmelzpunkt liegt bei 205° C. Die Farbe des Körpers ist etwas dunkler violett, die Eigenschaften sind dieselben. Wird das Trichloroxychinon nur in wenig Alkohol gelöst, und setzt man die doppelte Menge Ortho-Toluidin hinzu und erhitzt nur kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystallnadeln aus, die aber schwer zu reinigen sind.

Die Struktur muss mit der Paraverbindung bis auf die Stellung der CH_3-Gruppe übereinstimmen:



Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlornaphtochinon und Trichloroxynaphtochinon: *Heptachlornaphtalin.*

Genau nach demselben Verfahren wie es beim Pentachlornaphtalin (pag. 24) angegeben ist, erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in einem kleinen Ueberschuss auf Tetrachlorchinon resp. Trichloroxynaphtochinon bei einer Temperatur von 240° C. im zugeschmolzenen Rohr einen neuen Körper, der sich bei der Analyse als ein siebenfach gechlortes Naphtalin herausgestellt hat.

Für das Tetrachlorchinon werden statt ein Molekül Chinon (296) und zwei Molekülen Phosphorpentachlorid (417) ein Gewichtsteil Chinon und zwei Gewichtsteile Phosphorpentachlorid; für das Trichloroxychinon statt ein Molekül Oxychinon (277,5) und drei Molekülen Phosphorpentachlorid (625,5), ein Gewichtsteil Chinon und drei Gewichtsteile Phosphorpentachlorid in Arbeit genommen. — Das bei 100° C. getrocknete Präparat wurde der Analyse unterworfen.

Diese ergab folgende Zahlen.

I. Elementaranalyse.

0,1739 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet
0,20301 CO_2 = 0,05538 C = 31,85% C
0,00972 H_2O = 0,001008 H = 0,58% C.

II. Chlorbestimmung.

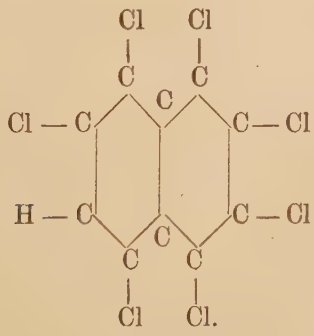
Durch Glühen mit Kalk.

0,2876 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet
0,78572 AgCl = 0,19418 Cl = 67,52% Cl.

Für die Formel $C_{10}HCl_7$:

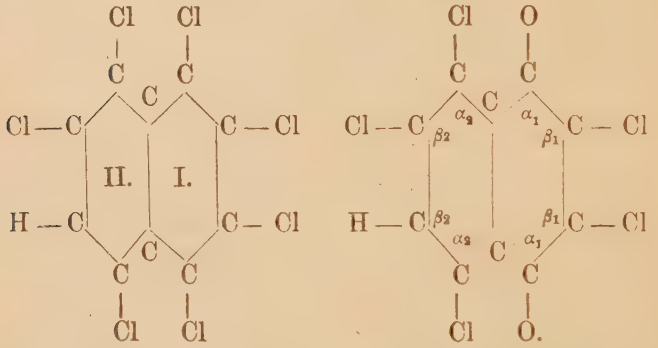
	Berechnet.	Gefunden.
C	32,47	31,85
H	0,27	0,58
Cl	67,78	67,52

Dieses siebenfach gechlorte Naphtalin, welches man als Heptachlornaphtalin bezeichnen kann, entspricht in allen Stücken den Eigenschaften des Pentachlornaphtalins. Seine Struktur kann wohl keine andere sein, als die folgende.



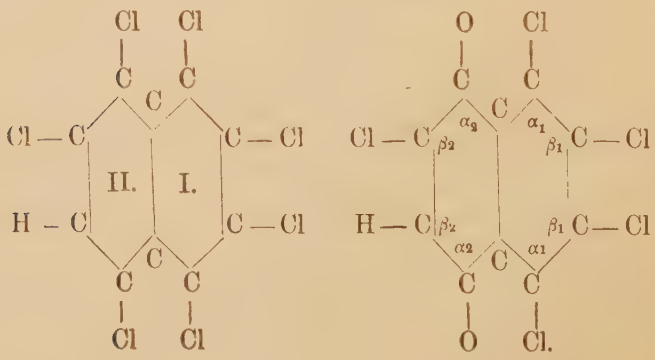
Der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes liegt bei 194° C. (unkorrigiert). Durch Vorsicht und besonders verschieden geleitete Oxydation mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5, kann es möglich sein, zu zwei verschiedenen Pentachlornaphtochinonen von folgender Struktur zu gelangen:

I. Kern I. rechts wird angegriffen.



Dieses Pentachlornaphtochinon würde man mit $C_{10}HO_2(\alpha_1)Cl_2(\beta_1)Cl_2(\alpha_2Cl(\beta_2)$ oder $C_6H(\beta_2)Cl_3 : C.Cl_2(\beta_1)O_2$ bezeichnen, kurz auch mit $C_6HCl_3 : C_4O_2Cl_2$.

II. Kern II links wird angegriffen.

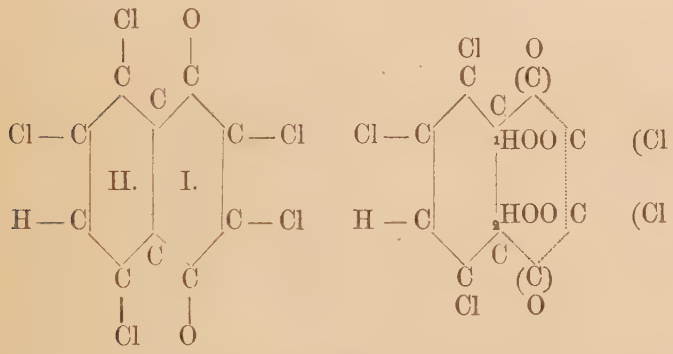


Die Bezeichnung würde folgende sein

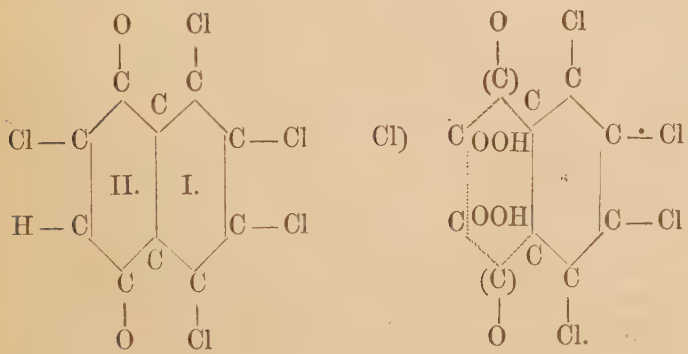
$C_{10}HO_2(\alpha_2)Cl(\beta_2)Cl_2(\alpha_1)Cl_2(\beta_1)$ oder

$C_6HO_2Cl(\beta_2) : C_4Cl_2(\alpha_1)Cl_2(\beta_1)$ oder kurz $C_6HO_2Cl : C_4Cl_4$.

Aus beiden Chinonen müssen dann bei weiter gehender Oxydation zwei verschiedene gechlorte Phtalsäuren entstehen. Aus I. $C_6HCl_3 : C_4Cl_2O_2$ eine Trichlorphtalsäure von der nachstehenden Struktur:



Aus II. $C_6HO_2Cl : C_4Cl_4$ die bekannte Tetrachlorphtalsäure:



Aus beiden verschiedenen Pentachlornaphtochinonen kann nur ein Octo- oder Perchlornaphtalin entstehen,

worin alle Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt worden sind.[1])

Hierdurch wird denn wohl ein vollständiger Beweis geliefert, dass die gechlorten Chinone stets als Zwischenprodukte auftreten bei der Oxydation der gechlorten Naphtaline zu gechlorten Phtalsäuren. Fasse ich zum Schluss die Resultate meiner Untersuchung kurz zusammen, so ergaben dieselben:

1) Bei niedriger Temperatur wird aus dem Pentachlornaphtalin das Tetrachlornaphtochinon, bei höherer Temperatur die Tetrachlorphtalsäure gebildet.

2) Die wahren Chinone haben die Sauerstoffatome in der Stellung 1—4.

3) Die gechlorten Naphtaline sind beständiger und widerstandsfähiger als das Naphtalin.

[1]) Die Untersuchungen über diese Verbindungen werden im Laboratorium zu Freiburg fortgesetzt.

Um die von mir erhaltene Verbindung, das Tetrachlornaphtochinon, mit dem von L. Spruck gefundenen Trichlornaphtochinon vergleichen zu können, schien es mir von Wichtigkeit, die Versuche desselben genau nach seinen eigenen Angaben zu wiederholen.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin in *einem offenen Gefässe* mit aufgesetztem *Rückflusskühler.*

Es wurde genau nach den Angaben gemäss von L. Spruck[1]) verfahren, nur mit dem Unterschiede, dass nicht 15 Teile, sondern 20 Teile rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 chlorfrei angewendet wurden. Anfangs löste sich nur ein sehr kleiner Teil von Pentachlornaphtalin auf, aber sofort mit dem Sieden trat Reaktion ein und entgegen den Angaben von Spruck, dass erst nach 12stündigem Erhitzen Alles gelöst sei, war schon im Verlauf von einer Stunde das Pentachlornaphtalin in Lösung übergegangen. Sobald die Salpetersäure zu wirken anfängt, zeigten sich rote Dämpfe, die chlorhaltig waren: Die Reaktion war in 5 Stunden beendigt, es entwickelten sich dann keine roten Dämpfe mehr und chlorfreie Salpetersäure destillierte ab.

Man erhielt so eine intensiv gelbgefärbte Lösung, aus der beim Erkalten erst nach Verlauf von 12 Stunden verschiedene Mengen von weissen und gelben Massen ausfielen: Durch Filtration durch Glaswolle wurden die festen Körper von der Flüssigkeit getrennt.

---

[1]) Inaug.-Dissertation Freiburg 1882, pag. 27 oder Berl. Berichte 1882, XV. Heft 10, pag. 1403.

Die Untersuchung ergab, dass der weisse Körper Tetrachlorphtalsäure, der gelbe Tetrachlornaphtochinon war. Ein Trichlornaphtochinon nach L. Spruck's Angaben konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, trotzdem ich zahlreiche Versuche angestellt hatte.

Diese Versuche wurden in nachstehender Reihenfolge ausgeführt. Da L. Spruck in seiner Dissertation nur von rauchender Salpetersäure spricht ohne Angabe der Concentration, so nahm ich zu meinen Versuchen eine chlorfreie rauchende Salpetersäure vom sp. G. 1,5.

Versuch I.

Es wurden 5 Grm. Pentachlornaphtalin und 100^{cc} Säure zusammen erhitzt, bis alles gelöst war, dann brachte ich 10^{cc} destilliertes Wasser hinzu und erhitzte so lange, bis keine braunroten Dämpfe sich mehr entwickelten. Nach Verlauf von circa 6—8 Stunden war die Flüssigkeit gelb und verschiedene Mengen von weissen und gelben Massen schieden sich beim Erkalten aus.

Versuch II.

Dreimal derselben Behandlung wurden unterworfen 5 Grm. Pentachlornaphtalin mit 100^{cc} Säure und 15^{c} destilliertem Wasser.

Versuch III.

5 Grm. Pentachlornaphtalin und 100^{cc} Säure wurden 20 Stunden erhitzt.

Versuch IV.

5 Grm. Pentachlornaphtalin und 50^{cc} Säure wurden 30 Stunden erhitzt.

5 Grm. Pentachlornaphtalin und 75^{cc} Säure wurden 30 Stunden erhitzt, genau wie L. Spruck angiebt, unter anhaltendem lebhaften Kochen.

Versuch V.

5 Grm. Pentachlornaphtalin und 75cc Säure wurden 30 Stunden lang erhitzt ohne Kühlung. 5 Grm. Pentachlornaphtalin und 50cc Säure wurden 30 Stunden erhitzt ohne Kühlung. 5 Grm. Pentachlornaphtalin und 100cc Säure wurden 30 Stunden erhitzt ohne Kühlung.

Versuch VI.

5 Grm. Pentachlornaphtalin und 75 Grm. Säure wurden genau nach Spruck's Angaben 36 Stunden erhitzt. [1])

Alle angestellten Versuche führten, wie gesagt, nur zu der bekannten Tetrachlorphtalsäure und meinem Tetrachlornaphtochinon. Es war mir nicht gelungen, das Spruck'sche Trichlornaphtochinon zu erhalten.

Nach den Angaben von L. Spruck selbst hat derselbe nicht mit reinem Pentachlornaphtalin, sondern mit einem durch Dichlor-α-naphtochinon verunreinigtem gearbeitet. [1])

Nach meinen Versuchen kann reines Pentachlornaphtalin nicht in Trichlornaphtochinon übergeführt werden. Um vielleicht durch einen Zusatz von Dichlor-α-naphtochinon das Spruck'sche Product zu erhalten, versetzte ich mein Pentachlornaphtalin mit 20% Dichlornaphtochinon.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1882, pag. 27—29.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1,5 chlorfrei) auf mit 20% Dichlor-α-naphtochinon versetztem Pentachlornaphtalin in einem offenen Gefässe mit aufgesetztem Rückflusskühler.

Erhitzte man ein solches Gemisch von Pentachlornaphtalin und Dichlor-α-naphtochinon mit Säure, so trat die Auflösung viel langsamer ein, als wenn mit reinem Pentachlornaphtalin gearbeitet wurde. Es wurde dasselbe Verhältniss von Gemisch und Säure angewendet, wie L. Spruck es selber angiebt, 1 Theil Gemisch (5 Grm.) und 15 Teile Säure (75 Grm.).

Nachdem ich die Erhitzung 30 Stunden hindurch fortgesetzt hatte, unterbrach ich dieselbe und liess die Flüssigkeit erkalten. Am anderen Tage hatte sich eine weiss-gelbliche Masse ausgeschieden; diese wurde von der überstehenden Flüssigkeit durch Glaswolle getrennt und mit Wasser ausgewaschen, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser, bis Lakmuspapier keine Reaction mehr anzeigte.

Der getrocknete Körper wies dieselben Eigenschaften auf, wie das von L. Spruck gefundene Trichlornaphtochinon: Es waren lange, büschelförmig gruppierte gelbe Nadeln. Den Schmelzpunkt fand ich bei 245° C. (unkorrigiert), Spruck (248). Der Körper sublimiert in sehr feinen gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt auch ich wie Spruck bei 250° C. bestimmen konnte. Eine heisse alkoholische Lösung von diesem Körper wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, bis die entstandene Trübung beim Auf-

kochen nicht mehr verschwand. Beim Erkalten schieden sich dieselben sternförmig gruppierten farblosen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt constant bei 95° C. beobachtet wurden.[1])

Es wird demnach nur bei Gegenwart von Dichlornaphtochinon der Körper erhalten, den L. Spruck nach seiner Analyse als Trichlornaphtochinon bezeichnet hat.

Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind jedoch, wie schon Spruck gefunden hat, sehr gering, offenbar deshalb, weil die grösste Menge des Dichlor-α-naphtochinon zu Phtalsäure oxydiert wird, und nur ein sehr kleiner Teil der nebensächlich verlaufenden Chlorierung durch das, bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins in Form von Chloruntersalpetersäure abgeschiedene, Chlor anheimfällt. Durch die grosse Schwierigkeit, diese Verbindung in grösserer Menge zu erhalten, war es mir unmöglich, weitere Versuche damit anzustellen.

Die Umsetzungen können auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gegangen sein.

I. Weg.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dichlor-α-naphtochinon kann sich das freiwerdende Molekül Chlor mit einem anderen Molekül Dichlor-α-naphtochinon vielleicht nach folgender Gleichung umgesetzt haben, während der grössere Teil des Dichlor-α-naphtochinon's zu Phtalsäure und das Pentachlornaphtalin durch die lange Einwirkung zu Tetrachlorphtalsäure oxydiert wird:

$$C_6H_4 : C_4Cl_2O_2 + O_6 + H_4 = 2\,CO_2 + Cl_2 + C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\COOH.\end{matrix}$$

[1]) Diese Beobachtungen stimmen genau mit den Angaben von Spruck überein, Inaug.-Dissert. pag. 32.

$$C_6H_4 : C_4Cl_2O_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl : C_4Cl_2O_2 + HCl.$$

$$C_6H_3Cl : C_4Cl_4 + O_8 = C_6Cl_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + HCl + 2CO_2.$$

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2.$$

Nach dieser Auffassung müsste es auch möglich sein, direkt aus dem Dichlor-α-naphtochinon ohne Pentachlornaphtalin durch Behandeln mit Königswasser Trichlornaphtochinon zu erhalten, welche Versuche ich auch in Angriff genommen hatte und auf die später noch zurückkommen werde.

II. Weg.

Oder das Pentachlornaphtalin wird durch die Salpetersäure zuerst zu Tetrachlorphtalsäure oxydiert, die gebildete Salzsäure durch Salpetersäure zerlegt in Wasserstoff und Chlor, welches im status nascendi sich mit einem Wasserstoffatom aus dem Dichlor-α-naphtochinon umsetzt zu Trichlornaphtochinon und Salzsäure, welche wieder sofort weiter durch Salpetersäure zerlegt wird. Die Gleichung würde dann so aussehen

$$C_6H_3Cl : C_4Cl_4 + O_8 = C_6Cl_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + HCl + 2CO_2.$$

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + Cl_2 + NOCl.$$

$$C_6H_4 : C_4Cl_2O_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl : C_4Cl_2O_2 + HCl.$$

Gelingt es ohne Beihilfe von Pentachlornaphtalin dieses Trichlorchinon zu erhalten, so ist die Annahme unter I die wahrscheinlichere.

Die Einwirkung von Salpetersäure sp. Gew. 1,5 bei Gegenwart von Salzsäure auf Dichlor-α-naphtochinon im offenen Gefässe führte zu keinem Resultate; dagegen versprach die Einwirkung von Salpetersäure sp. Gew. 1,2 im zugeschmolzenen Rohre bessere Erfolge.

Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure (spec. Gew. 1,207) und Salzsäure (spec. Gew. 1,2) auf Dichlor-α-naphtochinon im zugeschmolzenen Rohre.

Versuch I.

A. 5 Grm. Dichlor-α-naphtochinon wurden mit 35^{cc} Salzsäure (spec. Gew. 1,2, rein = 40% HCl und 10^{cc} Salpetersäure (spec. Gew. 1,207, rein = 33 1/3% HNO_3) in eine 50^{cm} lange Röhre eingeschmolzen und bis auf 250° C. erhitzt. Nach Verlauf von 2 Stunden wurde der Druck so gross, dass dieselbe explodierte.

B. 2,5 Grm. Dichlor-α-naphtochinon wurden mit 18^{cc} derselben Salzsäure und 5^{cc} Salpetersäure in einem 50^{cm} langen Rohre eingeschlossen und 5 Stunden lang bis auf 250° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde wie bei den früheren Versuchen verfahren. Es hatten sich zwei verschiedene Körper gebildet.

1) Ein weisser, in Wasser leicht löslicher Körper, der nach seinen Eigenschaften der gechlorten Phtalsäure entsprach. Schmelzpunkt 154° C.

2) Ein rotgelber, in Wasser unlöslicher Körper, der durch Sublimation gelb wurde und den Eigenschaften nach dem Trichlorchinon entsprach: Schmelzpunkt 247° C.

Versuch II.

A. Unter denselben Bedingungen wurden 5 Grm. Dichlor-α-naphtochinon und 30^{cc} Salzsäure mit 8^{cc} Salpe-

tersäure zusammengebracht. Dasselbe Resultat wie Versuch I. A.

B. 2,5 Dichlor-α-naphtochinon mit 20^{cc} Salzsäure und 8^{cc} Salpetersäure. Das Resultat entsprach dem Versuch I. B.

C. 2,5 Dichlor-α-naphtochinon mit 30^{cc} Salzsäure und 5^{cc} Salpetersäure. Das Resultat ergab eine etwas grössere Ausbeute von dem gelben Körper, der in Wasser unlöslich ist.

Der Inhalt aller Röhren wurde nun in Wasser geschüttet und der unlösliche Körper durch Filtrieren durch Glaswolle getrennt und weiter untersucht.

Der in Wasser lösliche Körper zeigte alle Eigenschaften einer gechlorten Phtalsäure, doch konnte ich denselben nicht weiter verfolgen, da ich nur sehr wenig Material zur Verfügung hatte.

Eine heisse alkoholische Lösung des in Wasser unlöslichen Körpers wurde tropfenweise mit Wasser so lange versetzt, bis die entstandene Trübung beim Aufkochen nicht mehr ganz verschwand: Es schied sich nach dem Erkalten ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt, da ich nur Rohprodukt hatte, ich bei 110° C. fand, der aber sublimationsfähig war und also auch hierin wieder dem Spruck'schen Trichlorchinonderivat entsprach; doch auf diese Weise können nur geringe Mengen des Trichlorchinons erhalten werden, weil der weitaus grösste Teil des Chinons auch unter diesen Umständen zu Phtalsäure resp. Chlorphtalsäuren oxydiert wird.

Meine Versuche ergeben also unzweifelhaft, dass das Trichlornaphtochinon weder zur Tetrachlorphtalsäure, noch überhaupt zu dem Pentachlornaphtalin in genetischer Beziehung steht, sondern nur als Nebenprodukt aus dem Dichlor-α-naphtochinon entsteht, von welchem Claus und Spruck ausdrücklich angegeben haben, dass geringe Mengen desselben dem zu ihren Versuchen benutzten

Pentachlornaphtalin angehangen hätten. — Um grössere Mengen von diesem interessanten Körper erlangen zu können, wurde noch direktes Chlorieren des Dichlorchinon's im geschlossenen Rohre versucht.

Einwirkung von Salzsäure und Braunstein auf Dichlor-α-naphtochinon im zugeschmolzenen Rohre.

Versuch I.

Es wurden 10 Grm. Chinon gemischt mit 10 Grm. Braunstein (90% MnO_2), diese Mischung in eine Röhre eingefüllt und 40^{cc} Salzsäure (spec. Gew. 1,2 rein = 40% Salzsäuregas) hinzugefügt. Die Röhre wurde acht Stunden hindurch auf 200—210° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser ausgewaschen bis keine Reaktion auf Salzsäure mehr eintrat, der Rückstand in Aether gelöst, getrocknet und der Sublimation unterworfen. Gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt 107 bis 108° C.: Nach allen seinen Eigenschaften muss dieser gelbe Körper ein Chinon sein.

Versuch II.

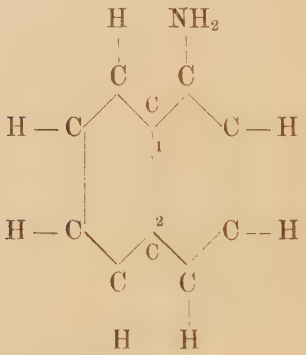
Es wurden 7,5 Chinon und 7,5 Grm. Braunstein mit 30^{cc} Salzsäure 4 Stunden bis auf 250° C. erhitzt. Das Resultat war, dass sich wieder zwei Körper gebildet hatten, die durch ihr Verhalten gegen Wasser den in den vorhergehenden Versuchen beschriebenen Gemischen entsprachen und eine gechlorte Phtalsäure und ein gechlortes Chinon sein müssen.

Die Untersuchungen hierüber werden jetzt im hiesigen Laboratorium von Herrn Carl Wenzlik fortgesetzt.

Um die Monochlorphtalsäure resp. das Trichlorchinon in grösserem Massstabe gewinnen zu können, ging ich statt von dem Dichlor-α-naphtochinon endlich noch von einem anderen Körper, dem Naphtolgelb S, aus.

Das Naphtolgelb S,[1]) welches zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, wird jetzt von Meister, Lucius und Brünig[2]) aus dem α-Naphtylamin

$$C_{10}H_7(NH_2) = C_6H_4 \begin{cases} 1\,C(NH_2) = CH \\ 2\,CH = \quad CH \end{cases}$$

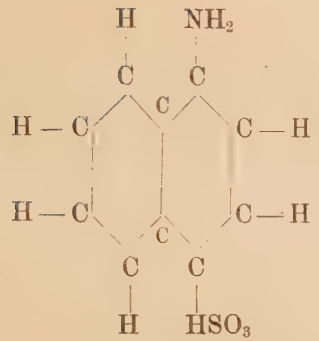


gewonnen: Das α-Naphtylamin wird zunächst in die α-Naphtylamin-α-monosulfonsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} 1\,C — NH_2 — CH \\ 2\,C — (HSO_3) — CH \end{cases}$$

[1]) Bad. Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen. D. R. P. No. 10785 v. 28. Dez. 1879. B. Berichte 1881, 14 pag. 2028.

[2]) Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brünig in Höchst a. M., D. R. P. 22545 v. 2. September 1882. B. Berichte 1883, 16 pag. 1517. Nach Privatmittheilung.



übergeführt; Diese schwerlöslichen Monosulfosäuren trägt man unter Abkühlung in vier Teile rauchende Schwefelsäure (40% SO_3) und erhitzt diese Mischung langsam auf 120° C., bei welcher Temperatur das Erhitzen zehn Stunden hindurch fortgesetzt wird. Das Sulfonierungsprodukt wird in kaltes Wasser gegossen und mit Kalkmilch neutralisiert. Das gebildete Calciumsalz der α-Naphtylamintrisulfosäure $C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_3\end{cases}$ wird dann mit Salpetersäure behandelt und liefert dabei eine Dinitronaphtolmonosulfonsäure, deren neutrales Kaliumsalz das sogenannte Naphtolgelb S repräsentirt.

Das neutrale Kaliumsalz $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK)SO_3K$ bildet citronengelbe Krusten und ist schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser löslich. Durch kochende concentrierte Salzsäure wird die freie Säure abgeschieden. Das neutrale Natriumsalz $C_{10}H_4(NO_2)_2ONa-SO_3Na$ ist in kaltem Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz und bildet einen schönen gelben Farbstoff, ebenso wie das Kaliumsalz.

Durch Behandeln mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure war zu hoffen, eine Monochlorphtalsäure zu erhalten, deshalb wurden folgende Versuche unternommen.

Versuch I.

Es wurden 200 Grm. derselben Procedur unterworfen, wie sie für das Martiusgelb zur Darstellung des Dichlornaphtochinon's vorgeschrieben ist. Die Einwirkung dauerte 8 Stunden. Es hatte sich alles gelöst, allein die Einwirkung war zu weit gegangen, denn nur geringe Mengen eines Chinon's hatten sich gebildet, der grösste Teil war weiter oxydiert worden.

Versuch II.

Es wurden 100 Grm. Naphtolgelb S mit 300 Grm. chlorsaurem Kalium gemischt und in einem Gemisch von 2 Liter Salzsäure mit 6 Liter Wasser gelöst und 3 Stunden der Einwirkung unterworfen. Auch hier hatte sich zum grössten Teil nur Monochlorphtalsäure gebildet.

Versuch III.

50 Grm. Naphtolgelb S und 50 Grm. chlorsaures Kalium und ein gleiches Gemisch Salzsäure und Wasser wurden wie bei Versuch II der Einwirkung unterworfen. Hier zeigten sich geringe Mengen Chinon.

Versuch IV.

50 Grm. Naphtolgelb, 25 Grm. chlorsaures Kalium und 1 Liter Salzsäure vom sp. Gew. 1,2 und 2—3 Liter Wasser werden circa 4 Stunden hindurch auf dem Wasserbade digeriert. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich am Boden deutliche Krystalle eines chinonartigen Körpers angesammelt, die durch Filtration getrennt wurden; das Filtrat wurde dann mit Ammoniak versetzt und zur Trockne verdampft. Auch diese Untersuchungen sollen von Herrn Carl Wenzlik in Freiburg weiter fortgesetzt werden, um das Zwischenprodukt (Trichlorchinon) weiter untersuchen zu können.

Monochlorphtalsäure.

Diese Säure wurde zuerst von J. E. Alén[1]) aus dem ε-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 140° C. durch Oxydation mit Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,21 im geschlossenen Rohre auf 140° C.), dargestellt, jedoch dabei nicht rein, sondern zum Theil nitriert erhalten. Fast gleichzeitig wurde dieselbe von Ad. Claus und Dehne[2]) durch Oxydation desselben Dichlornaphtalin's (mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,10 im geschlossenen Rohre auf 190—200° C.) dargestellt, ohne eine Nitrierung zu erhalten. Die aus meinen Versuchen erhaltene Säure stimmt mit der oben besprochenen Säure in allen Stücken überein: Sie bildet farblose warzenförmig gruppierte Nädelchen, die bei 150° C. schmelzen (Dehne 148) und in Wasser sehr leicht löslich sind; beim Sublimieren geht auch meine Säure in das Anhydrid vom Schmelzpunkt 95° C. über.

Die gebildete Monochlorphtalsäure wurde aus dem gebildeten Ammoniaksalz mit wenig Salzsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, und später in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

Das neutrale Kaliumsalz wurde durch scharfe Neutralisation einer wässerigen Lösung der Monochlorphtalsäure mit kohlensaurem Kalium erhalten, welches in Nadeln krystallisirt und sehr leicht in Wasser löslich ist.

Das saure Kaliumsalz wurde aus einer wässerigen Lösung, die in zwei Hälften geteilt war, deren eine mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und dann zu der anderen Hälfte hinzugefügt wurde, dargestellt; dieses Salz krystallisiert gleichfalls in Nadeln.

---

[1]) Berl. Berichte XIV. 1881, pag. 2830.

[2]) Berl. Berichte XV. 1882, pag. 319, 320.

Durch einige Versuche noch, glaube ich, wird man im Stande sein, die Monochlorphtalsäure und das Trichlornaphtochinon in jeder gewünschten Menge leicht darstellen zu können; ich bin leider durch andere Thätigkeit verhindert, dieses interessante Studium fortzusetzen.

Nachtrag.

Darstellung von Dichlor-α-naphtochinon aus unreinem Naphtol.

Es waren mir 1000 Grm. α-Naphtol, die mit circa 60 Grm. β-Naphtol verunreinigt waren, zur Verfügung gestellt. Das Naphtol wurde durch Erwärmen mit 2000 Grm. englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 2 Stunden in die Sulfosäure übergeführt und erkalten gelassen. Um den Ueberschuss der Schwefelsäure fortzuschaffen, wurde das ganze Gemisch in eine grosse Schale gebracht, in der sich ungefähr 1 Kilo Eis befand, um eine Erwärmung beim Verdünnen mit Wasser zu vermeiden. Nachdem so die Schwefelsäure keine Einwirkung auf das Naphtol mehr hervorbringen konnte, wurden 2 Kilo Schlemmkreide in kleinen Portionen hinzugefügt. Es bildete sich zuerst Gyps, dann das sehr leicht lösliche Calciumsalz und freie Naphtolmonosulfosäure. Durch Colieren wurde der Gyps entfernt, die freie Säure und das Caliumsalz wurden durch Hinzufügen von circa 2 Kilo Soda (im krystallisierten Zustande) vorher in Wasser gelöst, in das Natriumsalz übergeführt; der entstandene kohlensaure Kalk durch Decantieren fortgeschafft. — Die Flüssigkeiten eingedampft und der Rückstand bei 100° C. getrocknet, ergab eine Ausbeute von 1000 Grm. Das β-naphtolsulfosaure Salz ist

viel schwerer in Wasser löslich und blieb zum grössten Teil im Gyps zurück. Das gepulverte α-Naphtolsulfosalz wurde mit 3000 Grm. chlorsaurem Kalium gemischt, mit Wasser angefeuchtet und in einem grossen Kolben, der bis zur Hälfte mit concentrierter Salzsäure angefüllt war, in kleinen Portionen eingetragen und die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt. Der letzte Rest von β-Salz wird auf diese Weise nicht versetzt und bleibt in der Lösung. Nach Verlauf von einigen Stunden war alles α-Salz in Dichlor-α-naphtochinon umgesetzt worden. Hierauf wurden durch sehr langes Auswaschen mit Wasser die anorganischen Bestandteile, sowie Spuren von α- und β-Salz entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Lösen in Chloroform, durch Umkrystallisieren in Alkohol gereinigt und der Sublimation unterworfen. Es zeigte sich dann vollständig rein, da der Schmelzpunkt 189° C. genau übereinstimmte. Nebenprodukte werden hierbei nicht gebildet, doch ist diese Darstellungsweise nicht empfehlenswert, da sie zu viel Zeit, circa 3 Wochen, durch das Auswaschen in Anspruch nimmt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

H. v. d. Lippe.

Wiesbaden, im September 1883.